Ueber

einige Zersetzungsproducte

des

Paracyans.

Von der philosophischen Facultät der Universität zu Rostock genehmigte Promotionsschrift

von

A. Bannow.

Rostock.
Druck der Hinstorff'schen Buchdruckerei.
1868.

Es ist längst bekannt, dass das Cyan und manche seiner Verbindungen grosse Neigung haben, sich unter gewissen Umständen in braune humusartige Körper zu zersetzen, über welche theils gar nichts, theils nur das bekannt ist, dass sie mit dem Cyan isomer sind. Solche Körper bilden sich z. B. beim Schmelzen des Cyanquecksilbers und Cyansilbers, bei der freiwilligen Zersetzung der Lösungen des Cyans, der Blausäure bei Gegenwart von Alkali, beim Zusammentreffen von Cyan und Ammoniak u. a. m. Denjenigen dieser Körper, von dem die Isomerie festgestellt ist, nannte man Paracyan, und nahm an, dass die übrigen, wenn auch nicht identisch, doch sehr nahe verwandt seien mit jenem. Da nun aber unsere Kenntnisse über das Paracyan selbst sehr gering sind, so veranlasste mich dies, zu versuchen, ob sich die chemische Natur desselben nicht genauer ermitteln lasse. Ich habe mich daher vor allem bemüht, die Veränderungen, welche dasselbe durch andere Körper erleidet, zu beobachten und andere, einfachere Zersetzungsproducte daraus darzustellen. Als

Ausgangspunkt diente das aus dem Cyanquecksilber durch Erhitzen gewonnene Product.

Vor allen Dingen war es wünschenswerth, das Paracyan ohne Veränderung seiner Eigenschaften in Lösung zu bringen, da bei der grossen Widerstandsfähigkeit desselben gegen chemische Agentien sonst zur Einwirkung nur wenig Hoffnung war. Bisher war eigentlich nur die concentrirte Schwefelsäure als solches Mittel bekannt. Dass diese aber durchaus ungeeignet zu dem Zweck ist, wird von vornherein einleuchten, da die Lösung durch Wasser allein schon gefällt wird. Ebensowenig bleibt auch in dem Falle, dass man die Säure durch Basen neutralisirt, etwas in Lösung.

Wie die Schwefelsäure ist auch Salpetersäure nicht im Stande, erhebliche Veränderungen des Paracyans hervorzubringen. Verdampft man sie damit wiederholt, so färbt sich das Paracyan zwar heller und löst sich etwas in der Säure; beim Verdünnen jedoch fällt es ebenfalls wieder heraus und beim Behandeln mit kaustischen Alkalien tritt unter Entwicklung von Ammoniak die frühere Farbe wieder ein. Löst man Paracyan in conc. Schwefelsäure und erwärmt mit etwas Salpetersäure im Wasserbade, so tritt eine geringe Reaction ein, die indess bei wiederholtem Zusatz von Salpetersäure nicht fortschreitet. Die Lösung nimmt eine braunrothe Farbe an und wird durch Wasser zu braungelben Flocken gefällt. In dem Filtrat ist noch ein Theil vorhanden, der durch Neutralisiren mit Ammon mit hellgelber Farbe ausgeschieden wird. Der erstere Niederschlag löst sich in Kali mit rothbrauner Farbe, giebt

jedoch unter keinen Umständen Krystalle. Der zweite hellere ist in Kali oder Ammon theilweise löslich unter Hinterlassung eines braunen Rückstandes. Aus der stark eingedampften alkalischen Lösung scheiden sich zuweilen farblose Nadeln ab. Die ammoniakalische Lösung giebt nach mehrwöchentlichem Stehen sowie im zugeschmolzenen Glasrohr ebenfalls zuweilen geringe Spuren ähnlicher Nadeln in einem braunen Niederschlag zerstreut. In beiden Fällen war es jedoch ganz unmöglich, irgend wie genügende Mengen davon zu erhalten.

Concentrirte Kalilauge wirkt so gut wie gar nicht auf Paracyan; sie nimmt nur eine schwach gelbliche Färbung an, die Menge der gelösten Substanz ist jedoch äusserst gering. Auf einem weiter unten zu erwähnenden Wege gelingt es, mehr davon zu erhalten.

Chamaeleon in concentrirter alkalischer Lösung verändert das Paracyan auch nur unbedeutend; selbst nach fortgesetztem Kochen bleibt die Lösung grün und scheidet nur wenig Manganoxyd aus.

Schmelzt man dagegen mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält einen geringen Theil zu einer bräunlichen Flüssigkeit gelöst, in der zugleich noch ein farbloser krystallinischer Stoff enthalten ist. Wir werden auf diese Reaction unten genauer eingehen.

Wie aus dem Gesagten erhellt, gelingt es nicht auf nassem Wege eine merkliche chemische Veränderung des Paracyans hervorzubringen. Es wurde daher versucht, auf trockenem Wege eine lösliche Verbindung

herzustellen, wozu besonders Cyankalium passend schien, da mir der Umstand bekannt war, dass man bei der Darstellung des Cyans aus Cyankalium und Chlorquecksilber stets grosse Mengen eines braunen Körpers bekommt, der zuweilen theilweise in die wässrige Lösung der Schmelze übergeht. Ein Versuch damit gab alsbald das gewünschte Resultat. Schon bei gelindem Schmelzen löst sich das Paracyan unter geringer Gasentwicklung auf. Hat man die Hitze nicht unnöthig gesteigert, so erhält man fast nur unverändertes Paracyan in der Schmelze, die sich in Wasser fast ohne Rückstand mit tiefbrauner Farbe löst. Man kann den Ueberschuss des Cyankaliums vollständig entfernen, indem man die Lösung mit etwas Alkohol fällt, wodurch das Paracyan in Verbindung mit einer gewissen Menge Kali als brauner flockiger Niederschlag ausgeschieden wird. Der mit Weingeist ausgewaschene Niederschlag löst sich leicht in Wasser und lässt durch Zusatz einer Säure das Paracyan in braunen Flocken fallen. Beim Abdampfen dagegen trocknet die Lösung zu einer braunen, spröden extractartigen Masse ein, die sich in Wasser leicht wieder löst. Die Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen, Chlorbarium, Chlorcalcium, selbst Chlorammonium Niederschläge. Ebenso wird es durch concentrirte Chlorkaliumlösung theilweise gefällt. Sämmtliche Säuren scheiden das Paracyan in einem so voluminösen Zustande ab, dass die Einwirkung chemischer Agentien sehr erleichtert werden müsste. Aber alle oben erwähnten Reagentien wirken nicht anders darauf, als auf gewöhnliches Paracyan.

Erwähnt zu werden verdient noch, dass das braune Pulver, welches sich aus einer blausäurehaltigen Cyankaliumlösung freiwillig abscheidet, sich dem löslichen Paracyan ganz analog verhält und wohl identisch damit ist. Etwas abweichend dagegen ist das braune Zersetzungsproduct aus dem Cyan und Ammoniak.

Es ist hier wohl am besten der Ort, das Verhalten des Cyankaliums zu einzelnen Körpern, welche Paracyan geben können, kurz anzuführen. Schmelzt man direct Cyanquecksilber mit Cyankalium, so bekommt man ganz dieselbe Lösung, wie mit dem Paracyan. Man verwendet am besten, wie sich nach zahlreichen Versuchen herausgestellt hat, nahezu gleiche Aequivalente beider Stoffe. Man erhitzt 20 Theile Cyanquecksilber mit 10 Theilen Cyankalium; nachdem die Zersetzung beendet und alles Quecksilber abdestillirt ist, hat man fast ohne Ausnahme eine Schmelze, deren Gewicht 13 Theile beträgt. Es sind also nur 25 Proc. des im Cyanquecksilber enthaltenen Cyans als solches abgeschieden worden. Beim schnellen Erhitzen von Cyanquecksilber allein stellt sich das Verhältniss ganz ähnlich. Ebenso bekommt man nur den kleinsten Theil des Cyans, wenn man eine Mischung aus Chlorquecksilber und Cyankalium zur Zersetzung anwendet. Dies Gemisch hat noch die Eigenthümlichkeit, dass die Zersetzung, einmal eingeleitet, von selber stürmisch fortschreitet und plötzlich aufhört. Je nach der angewandten Menge des Cyankaliums bekommt man das Paracyan so oder gelöst.

Ganz abweichend verhält sich Cyansilberkalium.

Schmelzt man das Salz, so entwickelt sich unter ganz vorübergehender Bräunung Cyan in regelmässigem Strom, während die Entwicklung nicht wie beim Cyanquecksilber plötzlich aufhört. Selbst nach längerem Erhitzen enthält die Masse noch viel Cyansilberkalium, welches durch Krystallisation gewonnen werden kann. Wie man also sieht, entsteht in diesem Falle merkwürdigerweise kein Paracyan, da auch das abgeschiedene Silber in Salpetersäure klar löslich ist.

Endlich mag noch ein hierher gehöriger Versuch kurz erwähnt werden. Otto spricht in seinem Lehrbuche 4. Aufl. pag. 1146 die Ansicht aus, dass Thierkohle möglicherweise Paracyan enthalten könne. Bei den angestellten Versuchen nun gelang nie, auf diese Weise Paracyan oder dem nahestehende Producte zu erhalten.

Von allen angewandten Reagentien hatte, wie man sieht, das Cyankalium allein eine nennenswerthe Einwirkung auf das Paracyan gehabt. Es schien daher geboten, auf diese Einwirkung näher einzugehen, wobei die angestellten Versuche Folgendes ergaben. Während beim Schmelzen beider Stoffe in möglichst niedriger Temperatur einfache Lösung stattfindet, so treten bei verstärkter Hitze daneben noch andere Producte auf. Bei dem Versuch nämlich, das in geschmolzenem Cyankalium gelöste Paracyan vollständig in Cyan zurückzuführen, erwies sich, dass die Temperatur, welche gute Glasgefässe ertragen, bei weitem nicht ausreicht, um die Umwandlung zu vollenden. Es entwickelt sich von Anfang an nur wenig Cyan, trotzdem die Masse stark

schäumt, und bei einem gewissen Punkte hört die Gasentwicklung fast ganz auf, während die rothglühende Masse in ruhigem Fluss ist. Unterbricht man dann den Process, so erstarrt die Schmelze grobkrystallinisch und löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe, ganz wie das minder stark erhitzte Product. Im reflectirten Lichte dagegen zeigt die Lösung, besonders in etwas verdünntem Zustande, einen intensiv grünen Schein, was das andre Product nicht that, und beim Verdunsten finden sich in der amorphen braunen Masse undeutliche Krystalle. Durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln lassen sich nun drei verschiedene Stoffe daraus abscheiden: eine farblose krystallinische Verbindung (a); eine amorphe Masse von gelber Farbe, von der die Fluorescenz herrührt (b), und unverändertes Paracyan, wie es auch in der schwächer erhitzten Schmelze vorhanden ist.

Verstärkt man die Hitze noch mehr, wozu, wie gesagt, Glasgefässe nicht ausreichen, so verschwindet unter geringer Gasentwicklung die braune Farbe mehr und mehr, um einer orangegelben Platz zu machen; zugleich scheidet sich ein wenig eines kohleartigen Pulvers aus. In diesem Stadium löst sich die Schmelze mit Hinterlassung geringer schwarzer Flecken in Wasser; die Lösung enthält besonders den oben mit (b) bezeichneten Körper neben verhältnissmässig wenig von (a) und von Paracyan. In noch höher gesteigerter Temperatur wird natürlich am Ende alles ausser Cyankalium zerstört, jedoch dauert der Process sehr lange und es verdampft dabei schon das Cyankalium in grossen

Massen, bevor die Zersetzung vollendet ist. Oft bleibt die Schmelze etwas grau von ausgeschiedener Kohle. Am längsten widersteht noch die gelbe Verbindung der Einwirkung der Wärme, und selbst wenn das Cyankalium schon stark verdampft, erscheint die wässrige Lösung noch hellgelb. Oft sogar verräth sich in dem ganz weissen Endproducte die Anwesenheit einer Spur dieser Verbindung noch durch die Fluorescenz der an sich farblosen Lösung.

Setzt man dem Gemenge aus Paracyan und Cyankalium beim Schmelzen noch kohlensaures Kali zu, so resultirt eine Masse, welche bedeutend mehr von der weissen Verbindung (a) enthält. Zugleich nimmt die Menge der gelben Substanz (b) ab, wogegen etwas mehr Kohle ausgeschieden wird. Es kann hiernach scheinen, als ob die Entstehung jener Verbindung überhaupt durch die Anwesenheit des kohlensauren Kalis bedingt ist, da ja im käuflichen Cyankalium immer davon enthalten ist. Dafür spricht auch der Umstand, dass sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Paracyan bei einem gewissen Punkte stets diese Verbindung in der Schmelze findet. Schmelzt man nämlich beide Stoffe unter Zusatz von ein wenig Wasser bei mässiger Hitze, so entwickelt sich anfangs unter Schäumen Ammoniak; nach einiger Zeit verliert die Masse ihre zähe Beschaffenheit und wird mehr bröcklich, während das Ammoniak nicht mehr rein riecht, sondern den Eindruck erzeugt, als seien ihm andre organische Basen beigemengt. In diesem Stadium enthält die Schmelze neben viel kohlensaurem Kali und einer tief braunschwarzen, in

Wasser wenig löslichen Masse eine gewisse Menge Cyankalium und jener weissen krystallinischen Verbindung. Durch Zusatz von Alkohol kann man die beiden ersten abscheiden und die letzteren in Lösung bringen. Der Grund, weshalb sich diese Methode nicht zur Darstellung des neuen Salzes empfiehlt, wird sich weiter unten ergeben.

Bei der Einwirkung von Cyankalium endlich neben cyansaurem Kali auf Paracyan oder beim gelinden Schmelzen derselben mit Cyankalium und Bleioxyd treten dieselben Erscheinungen auf, wie beim Cyankalium allein. Auch hier wird vorwiegend die gelbe Verbindung gebildet.

Im Folgenden werde ich nun versuchen, die erwähnten Zersetzungsproducte etwas genauer zu beschreiben.

I. Die weisse Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Paracyan mit Kalihydrat oder Cyankalium und kohlensaurem Kali. Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermassen. Man schmelzt 2 Theile Cyanquecksilber mit 1 Theil Cyankalium in einer geräumigen Retorte und lässt das Gas durch eine mit Wasser gefüllte Flasche streichen, die kein Zurücksteigen des Wassers gestattet. Man ist so der lästigen Quecksilberdämpfe überhoben und hat den Vortheil, an der Gasentwicklung den Gang der Operation verfolgen zu können. Man erhitzt über einem 3- oder 5strahligen Bunsen'schen Gasbrenner, bis alles Quecksilber im Hals der Retorte verdichtet ist und die Masse ruhig fliesst. Die Gasentwicklung wird dann eine sehr geringe sein.

Nach dem Erkalten zerschlägt man die Retorte, pulvert den Rückstand und zieht ihn wiederholt mit Alkohol von 95 Proc. aus. Beim Erkalten scheiden sich aus der meist hellgelben Lösung neben Würfeln von Cyankalium lange weisse Nadeln aus. Den Alkohol entfernt man durch Destillation und reinigt den Salzrückstand auf die unten angegebene Weise. Aus dem braunen, mit Alkohol erschöpften Pulver entfernt man durch Weingeist von 60 Proc. die gelbe Substanz und schmelzt es dann abermals mit Cyankalium unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kali bei gelinder Wärme. Dadurch erhält man nochmals eine Portion des weissen Salzes, ohne durch die Anwesenheit des gelben Körpers, der die Reinigung des ersteren sehr erschwert, gestört zu werden. Vielfache Versuche, die Entfernung der gelben Verbindung mittelst Alkohol zu umgehen und direct nur einmal mit kohlensaurem Kali zu schmelzen, hatten keinen Erfolg, da auf keine Weise mit Sicherheit die Bildung der so störenden gelben Substanz verhindert werden konnte. Das Ausziehen des weissen Salzes vermittelst Alkohol empfiehlt sich wegen der geringen Löslichkeit desselben übrigens nur da, wo man ohnehin mit Alkohol zu operiren genöthigt ist.

Die Schmelze und der Destillationsrückstand werden mit wenig kaltem Wasser zur Lösung gebracht und filtrirt. Durch mehr Wasser geht auch das braune Pulver zum Theil in Lösung, da es nur von concentrirten Salzlösungen nicht aufgenommen wird. Das Filtrat wird in einer ganz flachen Schale auf dem Wasserbade auf etwa 40° erwärmt, während man mit dem Gebläse

anhaltend einen kalten Luftstrom darüber leitet. Nachdem die Flüssigkeit soweit verdunstet ist, dass sich auf derselben kleine Krystalle auszuscheiden beginnen, unterbricht man den Luftstrom und lässt dann allmählich erkalten. Es scheiden sich dabei auch aus kleinen Mengen von Lösung grosse dünne Nadeln oder kleine seidenartige Krystallbüschel aus. Diese werden auf einem Filter gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier, das man beiderseits mit einer Schicht Magnesia umgiebt, unter Druck getrocknet. Durch eine ein- oder zweimalige Wiederholung dieser Procedur gelingt es meist, ein ganz cyankaliumfreies Präparat zu erhalten.

Die Versuche, auf eine andre Weise das Cyankalium zu entfernen, gaben oft unsichere Resultate, weil das Salz sich in wässriger Lösung leicht zersetzt. Man kann das Cyankalium durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammon in kohlensaures Kali umwandeln, und letzteres gröstentheils durch Alkohol fällen. Aber die Lösung in wässrigem Alkohol ist noch leichter zersetzbar, als die rein wässrige, und es entwickelt sich oft plötzlich Ammoniakgeruch unter Abscheidung ölartiger Tropfen von gelöstem kohlensauren Kali; es gelingt dann fast nie, aus dem überstehenden Alkohol das unzersetzte Salz zu retten. Dies ist der Grund, weshalb die Darstellung vermittelst Kalihydrat nicht vortheilhaft erscheint, indem man die grosse Menge des kohlensauren Kalis und der organischen Substanz nicht wohl anders als durch Alkohol abscheiden kann. Die Zersetzung tritt fast immer ein, wenn irgendwie erhebliche

Mengen der gelben Substanz mit in die Lösung gegangen sind.

Das auf obige Weise vom Cyankalium befreite Salz ist jedoch oft noch etwas gelblich gefärbt, und ein reines Präparat ist nur auf Umwegen zu erhalten. Man löst die Krystalle in Wasser, versetzt mit Ammoniak und einigen Tropfen Silberlösung, bis kein bleibender Niederschlag mehr entsteht. Dadurch wird die gelbe Verbindung allein gefällt, so dass das Filtrat vollkommen farblos ist. Versetzt man alsdann mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eben schwach sauer reagirt, so fällt das überschüssig zugesetzte Silber in Verbindung mit der neuen Substanz und den etwaigen Spuren von Chlor und Cyan; die neue Silberverbindung ist nämlich viel löslicher, als Chlorsilber. Aus dem Filtrate, welches nur noch salpetersaure Salze als Verunreinigung enthält, fällt man durch salpetersaures Silberoxyd die reine Verbindung als weissen pulverigen Niederschlag. Man muss die Fällung sowohl als das Auswaschen kalt vornehmen, da das Salz in heissem Wasser sehr merklich löslich ist. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser auf einem Platindraht in der Gasflamme keine Kalireaction mehr giebt.

Um die Zusammensetzung des Salzes zu erfahren, wurde der bei 100° getrocknete Niederschlag der Elementaranalyse unterworfen. Eine vorläufige Probe mit Natronkalk constatirte den Stickstoffgehalt.

I. 0,4618 Grm. gaben 0,2858 Grm. Silber oder 61,88 Proc.
0,4809 „ „ 0,2981 „ „ „ 61,99 „
0,4035 „ „ 0,2490 „ „ „ 61,71 „

Das Mittel aus den drei Versuchen ist 61,86 Proc. Silber. Nimmt man 1 Aequivalent Silber in dem Salze an, so ist das Aequivalent des Salzes 174,59.

II. 0,4035 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom nach der Methode von Hofmann 0,2060 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0562 Kohle oder 13,92 Proc.

0,4810 Grm. gaben 0,2418 Kohlensäure oder 0,0659 Grm. = 13,71 Proc. Kohlenstoff.

0,3982 Grm. gaben 0,2020 Grm. Kohlensäure = 0,0551 oder 13,84 Proc. Kohlenstoff. Daraus ergiebt sich der Kohlenstoffgehalt im Mittel zu 13,82 Proc.

III. 0,4035 Grm. lieferten ferner 0,0091 Wasser oder 0,25 Proc. Wasserstoff.

0,4810 Grm. gaben 0,0120 Grm. Wasser oder 0,28 Proc.

0,3982 Grm. gaben endlich 0,0100 Grm. Wasser oder 0,28 Proc. Wasserstoff. Mithin ist der mittlere Wasserstoffgehalt 0,27 Proc.

IV. 0,4157 Grm. wurden mit Natronkalk im Wasserstoffstrom verbrannt und in ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, so dass sich keine Salmiaknebel bildeten. Die entstandene Lösung wurde im Wasserbade abgedampft und mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung unter Zusatz von etwas chromsaurem Kali titrirt. Die rothe Färbung trat nach Verbrauch von 71,8 CC der Lösung ein, woraus sich ein Stickstoffgehalt von 0,1005 Grm. oder 24,2 Proc. ergiebt.

0,3363 Grm. verbrauchten unter denselben Umständen 56,8 CC = 0,0795 Grm. oder 23,6 Proc. Stickstoff.

Ebenso erforderten 0,3559 Grm. 60,7 CC, entsprechend 0,085 Grm. oder 23,88 Proc. Stickstoff. Der mittlere Stickstoffgehalt ist also 23,89 Proc.

Da das Aequivalent zu 174,59 bestimmt war, so ergiebt sich hieraus:

Kohlenstoff $13,82 . 1,7459 = \frac{24,13}{6} = 4,02$, abgerund. 4 Aeq.

Wasserstoff $0,27 . 1,7459 = \frac{0,47}{1} = 0,47$, „ 0,5 „

Stickstoff $23,89 . 1,7459 = \frac{41,71}{14} = 2,98$, „ 3 „

Silber $61,89 . 1,7459 = \frac{108,0}{108} = 1$, „ 1 „

Der Wasserstoff erfordert eine Verdoppelung der Formel, mithin $C_8\ N_6\ Ag_2\ H$.

		Procentgehalt	Gefunden
C_8	= 48	berechnet 13,75	13,82
N_6	= 84	berechnet 24,07	im Mittel 23,89
H	= 1	0,28	0,27
Ag_2	= 216	61,89	61,86
	349	99,99	99,84

Ausser diesem Silberniederschlag kann man nun aber aus dem Kalisalze auch noch eine andre Verbindung erhalten. Während jener aus schwach sauren Lösungen der Kaliverbindung durch Silbersalze entsteht, so wird, wenn man umgekehrt in eine überschüssige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eine neutrale

Lösung des Kalisalzes giesst, ein andrer ebenfalls weisser Niederschlag erhalten. Von diesem gaben 0,3794 Grm. nach dem Trocknen bei 100° 0,2702 Grm. Silber, was einem Procentgehalt von 71,2 entspricht. Berechnet man hieraus in der Annahme, dass die Verbindung Ag_3 enthält die Formel, so ergiebt sich

		Berechnet	Gefunden
$C_8 N_6$	133	28,95	—
Ag_3	324	71,05 Proc.	71,2 Proc.
	456	100,00	

Vergleicht man beide Formeln, so erscheint die Atomgruppe $C_8 N_6$ als dreiatomiges Radical, die erste Verbindung als ein saures, die zweite dagegen als das neutrale Silbersalz dieses Radicals, für das ich, ohne einer rationellen Bezeichnung vorzugreifen, im Folgenden einstweilen die Bezeichnung Tetran gebrauchen werde. Es handelt sich nun noch darum, die wirkliche Uebertragbarkeit jener Atomgruppe festzustellen. In der That wurden verschiedene wohlcharakterisirte Salze erhalten, welche theils dem ersten, theils dem zweiten Silbersalze analog zusammengesetzt sind. Salze mit 1 Metall konnten nicht erhalten werden.

Die bisher mit Sicherheit dargestellten Salze sind folgende:

Tetrankalium. $C_8 N_6 K_2$.

Es krystallisirt in prachtvollen farblosen oder weiss gestreiften Nadeln, welche oft mehrere Centimeter lang sind. Es ist wasserfrei.

0,758 Grm., die im lufttrockenen Zustande etwa eine halbe Stunde über Schwefelsäure gestanden hatten,

verloren bei 100° anhaltend getrocknet 0,0011 Grm., die jedenfalls als hygroskopisches Wasser anzusehen sind. Als das Salz darauf auf 130° erhitzt ward, blieb das Gewicht constant.

0,2100 des getrockneten Salzes gab mit Schwefelsäure abgedampft, bis das Gewicht constant blieb, 0,2200 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,0987 Grm. oder 47,0 Proc. Kalium.

0,1983 einer andern Portion gab unter denselben Umständen 0,2073 KSO_4 oder 0,0931 Grm. = 46,93 Proc. Kalium.

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
$C_8\ N_6$	132	52,95	—	—
K_3	117,3	47,05	47,0	46,93
	249,3	100,00		

Die Krystalle halten sich an der Luft unverändert; sie sind in Wasser sehr leicht löslich, und zwar in heissem mehr als in kaltem. Alkohol löst sie in der Kälte wenig, beim Kochen etwas mehr. Die wässrige Lösung wird jedoch durch Alkohol unter keinen Umständen gefällt.

In wässriger Lösung zerfällt es leicht, besonders beim Erwärmen, unter Entwicklung von Blausäure und Ammoniak; der Rückstand enthält viel kohlensaures Kali und Cyankalium. Alkohol oder Cyankalium zur wässrigen Lösung gesetzt, scheinen die Zersetzung sehr zu befördern. Auch durch Säuren wird es sofort zersetzt. Fügt man zur kalten Lösung des Salzes ein wenig einer stärkeren Säure, so reagirt die Flüssigkeit an-

fangs sauer und besitzt einen stechenden, an Essigsäure erinnernden Geruch; bald entwickeln sich einzelne Gasblasen und die Flüssigkeit reagirt alkalisch durch kohlensaures Kali. Das Salz selbst reagirt schwach alkalisch. In trockenem Zustande ist es ziemlich beständig. Bei stärkerer giebt es ohne Bräunung Cyankalium.

Die Verbindungen des Tetran mit andren Metallen sind meist löslich, beim Kochen werden viele zersetzt. Am beständigsten sind die Verbindungen mit Baryt, Silber und Kobalt. Gegen Metallsalze verhält sich das Kalisalz wie folgt:

Baryt und **Kalk**salze geben selbst beim Erwärmen keinen Niederschlag; bei längerem Kochen scheidet sich jedoch etwas kohlensaures Salz aus.

Silbersalze geben in der Kälte wie in der Wärme die oben erwähnten Niederschläge, die sich in Cyankalium und Ammon leicht lösen; wenig dagegen in Salpetersäure, selbst beim Kochen.

Bleisalze geben in der Kälte sofort einen flockigen weissen Niederschlag, der sich nach einigen Secunden in weisse glänzende Nadeln verwandelt, die von Ammon nicht, von Säuren dagegen unter Zersetzung gelöst werden. Beim längeren Stehen mit der Flüssigkeit tritt eine theilweise Zersetzung ein; die Flüssigkeit riecht nach Blausäure und ein Theil der Nadeln verwandelt sich in Flocken. Kochen bewirkt sofort die letztere Umwandlung.

Kupfersalze fällen in der Kälte nicht. Bei längerem Stehen oder Erwärmen tritt die Ausscheidung eines

hellgrünen Pulvers ein, ohne dass man Blausäure wahrnimmt. Beim Kochen entsteht nebenbei auch weisses Kupfercyanür.

Zinksalze fällen in der Kälte nicht, selbst bei längerem Stehen tritt keine Zersetzung ein, wohl aber in geringem Maasse beim Kochen.

Quecksilberchlorid verändert die Lösung nicht.

Eisenoxydulsalze färben sich etwas gelblich, ohne einen Niederschlag zu geben. Beim Kochen dagegen wird ein brauner, bald schwarz werdender Niederschlag ausgeschieden.

Kobaltsalze bleiben in der Kälte unverändert, so lange sie im Ueberschuss vorhanden sind. Setzt man mehr des Kalisalzes zu, so färben sie sich intensiv blau. Die blaue Lösung ist ziemlich beständig und lässt beim Kochen nur einen geringen rosenrothen Niederschlag fallen.

Tetranbarium. $C_8\ N_6\ Ba_3$.

Durch doppelte Zersetzung von Chlorbarium mit überschüssigem Tetransilber erhält man eine Lösung des Bariumsalzes. Die Zersetzung erfolgt schon in der Kälte sehr leicht, besonders bei frisch gefälltem Silbersalze. Die letzte Spur des wegen seiner geringen Löslichkeit in das Filtrat übergegangenen Silbersalzes entfernt man durch einen Tropfen verdünnter Chlorbariumlösung. Verdunstet man die Lösung bei gelinder Wärme, wie beim Kaliumsalze angegeben, so erhält man das Salz in kleinen glänzenden Nadeln. Es löst sich in kaltem Wasser schwieriger, als das Kaliumsalz; Alkohol löst es sehr wenig. Es ist etwas beständiger,

als die andren Salze; beim Kochen scheidet sich erst nach einiger Zeit etwas kohlensaurer Baryt aus.

Es ist wasserfrei. 0,7750 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0004 Grm. Wasser, bei 130° fand kein fernerer Verlust statt.

0,3164 Grm. lieferten 0,3286 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1932 = 61,07 Proc. Barium.

0,4413 Grm. gaben 0,4601 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,2705 Grm. oder 61,3 Proc. Barium.

		Berechnet	Gefunden	
			I.	II.
$C_8\ N_6$	132	39,12	—	—
Ba_3	205,5	60,88	61,07	61,3
	337,5	100,00		

Tetransilber.

Wie schon oben bemerkt, wurden zwei Silberverbindungen dargestellt: das neutrale von der Formel $Ag_3\ C_8\ N_6$ und das einfach saure $Ag_2\ H\ C_8\ N_6$.

Das erstere entsteht aus überschüssigen neutralen Silberlösungen durch Tetrankalium als weisser amorpher Niederschlag, der im Wasser etwas löslich ist. Es wird ziemlich leicht zersetzt und geschwärzt, leichter als das einfach saure Salz. Beim Erhitzen schmilzt es erst zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die später mit Hinterlassung von metallischem Silber verbrennt.

Das saure Salz stellt einen weissen, im reinen Zustande vollkommen lichtbeständigen Niederschlag dar. Es ist in kaltem Wasser nicht unlöslich, kochendes löst es in bemerkbarer Menge, so dass es sich aus dem Fil-

trat beim Erkalten in kleinen rundlichen glänzenden Krystallkörnern abscheidet. Indessen ist die Löslichkeit nicht gross genug, um das Salz mit Vortheil umkrystallisiren zu können. In Ammon und Cyankalium löst es sich wie das neutrale Salz leicht. Wegen seiner beschränkten Löslichkeit wird es durch Kali, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff sowie lösliche Chloride leicht zerlegt. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt das Salz beim Erhitzen. Bei etwa 300 -400° verglimmt es unter Aufblähen ähnlich wie Rhodanquecksilber zu einer violetten, schwammigen Masse. Es entweicht dabei nur sehr wenig Gas. Nimmt man den Process in einer Kohlensäure-Atmosphäre vor, so erfolgt das Aufblähen ohne Erglühen. Der Gewichtsverlust beträgt in diesem Falle 2,8 Proc. Die Natur des Gases konnte wegen seiner geringen Menge nicht mit Sicherheit festgestellt werden; nur die Anwesenheit von Cyan liess sich unzweifelhaft durch den Geruch erkennen, sowohl beim Erhitzen in der Luft, als in Kohlensäure. Der Rückstand hat stets die violette Farbe mancher Silberoxydulverbindungen; er wird durch Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, ebenso wenig durch Kali. Natrium zersetzt ihn unter Feuererscheinung. Cyankalium löst ihn beim Schmelzen leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit unter Abscheidung von Silber.

Tetranblei. $C_8\ N_6\ Pb_2\ H$.

Vermischt man eine Lösung von Tetrankalium mit salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sofort ein flockiger weisser Niederschlag, der sich nach wenigen Secunden

auf eine höchst charakteristische Weise in eine Masse nadelförmiger Krystalle verwandelt. Beim Stehen zersetzen sich diese zum Theil unter Entwicklung von Blausäure. Man muss aus diesem Grunde bei der Darstellung des Salzes schnell verfahren. Man versetzt also die Lösung des Kaliumsalzes mit wenig salpetersaurem Bleioxyd und filtrirt schnell ab. Fällt man darauf das Filtrat nochmals mit salpetersaurem Bleioxyd, so wird der entstehende Niederschlag ganz krystallinisch ohne beigemengte Flocken und ist etwas beständiger, als wenn er mit jenen zusammen ist. Man wäscht schnell aus und trocknet zwischen Fliesspapier.

0,5302 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0002 Grm., so dass das Salz als wasserfrei anzusehen ist. Diese 0,5300 Grm. gaben beim Verbrennen an der Luft 0,3300 eines Gemenges aus Bleioxyd und Blei; davon blieben bei Behandlung mit Essigsäure 0,1988 Blei übrig; also der Rest 0,1312 Grm. Bleioxyd, was 0,1218 Grm. Blei entspricht. Daraus findet man den ganzen Bleigehalt = 0,3206 Grm. oder 60,6 Proc.

		Berechnet	Gefunden
$C_8\ N_6$	132	38,82	—
H	1	0,30	—
Pb_2	207	60,88	60,6
	340	100,00	

Das Salz stellt glänzende feine Nadeln dar von etwa 1—2 mm. Länge. Es ist etwas löslich in Wasser, zersetzt sich aber darin bald. Beim Erhitzen färbt es sich bleibend schön gelb, in hoher Temperatur verbrennt es

leicht. Das neutrale Salz konnte nicht mit Sicherheit erhalten werden.

Tetrankupfer.

Zersetzt man das Silbersalz durch eine unzureichende Menge Chlorkupfer, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung des Kupfersalzes. Auch durch Vermischen der concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und Tetrankalium und Zusatz eines Ueberschusses von Alkohol kann es in Lösung erhalten werden. Zuweilen kann man kleine Mengen der obigen Lösungen unverändert zur Trockne bringen, wobei das Salz in schön grünen, mikroskopisch kleinen Nadeln zurückbleibt, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Meist scheidet sich jedoch auch in der Kälte bald ein körniger grüner Niederschlag aus. Beim längeren Stehen färbt sich dann die überstehende Flüssigkeit durch Ammoniakbildung blau. Filtrirt man den grünen Niederschlag bald ab, so enthält er etwas Wasser (etwa 1 Proc.), nachdem er über Schwefelsäure getrocknet war, und etwa 53 bis 54 Proc. Kupfer. Da das neutrale Salz 41,88 Proc., das saure nur 32,28 Proc., das dem Oxydul entsprechende dagegen 59,03 Proc. Kupfer verlangen, so ist der Niederschlag wohl ein Gemenge, wofür auch seine allmähliche Entstehung spricht; vielleicht enthält er auch noch Kupfercyanür. Das lösliche Salz konnte nicht in genügender Menge erhalten werden, so dass auf die Bestimmung desselben verzichtet werden musste. Bei 125—130° wird das Salz schon grossentheils unter Bräunung zersetzt, wobei es etwa 25 Proc.

an Gewicht verliert. Versetzt man die concentrirte alkoholische Lösung des frisch bereiteten Salzes mit ein wenig Ammon, so färbt sie sich blau und lässt auf Zusatz von Aether dunkelblaue Krystallnadeln fallen.

Tetranzink.

Tetransilber wird im feuchten Zustande durch Zink leicht zerlegt; auch Chlorzink bewirkt die Zersetzung. Das Kaliumsalz giebt mit schwefelsaurem Zinkoxyd keine Fällung. Es gelang jedoch nicht, das aus dem Silbersalze dargestellte Zinksalz in deutlichen Krystallen zu erhalten, es schied sich vielmehr beim Abdampfen eine weisse Haut aus.

Tetrankobaltkalium.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Tetrankalium mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul, darauf mit dem mehrfachen Volum Alkohol, so erhält man die alkoholische Lösung einer schön blauen Doppelverbindung von Kobalt und Kalium. Beim Verdampfen bleiben tiefblaue tafelförmige Krystalle zurück, die sich in einer mässigen Menge Wasser leicht mit blauer Farbe lösen. Wird die wässrige Lösung dagegen sehr stark verdünnt, so verschwindet, wahrscheinlich in Folge von Zersetzung des Salzes, plötzlich die blaue Farbe; durch Säuren nimmt es sofort die rothe Farbe der Kobaltsalze an. Beim Stehen oder längeren Kochen scheidet sich ein geringer Theil des Kobalts in Form einer rosenrothen Verbindung aus. Die übrige Flüssigkeit wird jedoch

nicht wesentlich verändert und giebt beim Verdampfen wieder die blauen Krystalle. Das Salz erträgt eine ziemlich hohe Temperatur. Anfangs schmilzt es unverändert, später geht es in eine schwarze Masse über.

Das aus der wässrigen Lösung zuweilen ausgeschiedene, bereits erwähnte, rothe Pulver wird bei 130° missfarbig, wahrscheinlich durch Bildung von Kobaltcyanür. Dem entspricht auch, wenigstens annähernd, die Zusammensetzung, da es 50,3 Proc. Kobalt enthält. Reines Kobaltcyanür würde 53,1 Proc. verlangen.

0,3751 Grm. des blauen Salzes verloren im lufttrocknen Zustande bei 100° 0,0041 Grm. Wasser, bei 130° weitere 0,0190 Grm.; stärker erhitzt blieb das Gewicht constant. Der Gesammtverlust beträgt also 0,0231 Grm. oder 6,16 Proc.

0,3520 Grm. des wasserfreien Salzes gaben mit Chlorwasserstoff behandelt 0,3136 der gemischten Chloride. Aus diesen wurde durch Fällen mit Platinchlorid 0,2444 Grm. Platin erhalten; mithin erhält das Gemenge 0,1844 Chlorkalium oder 0,0966 Grm. = 25,76 Proc. Kalium. Es bleibt für Chlorkobalt 0,3136 – 0,1844 = 0,1292 Grm., entsprechend 0,0586 Grm. oder 15,63 Proc. Kobalt.

Es ist also das Verhältniss dieser drei Stoffe:

$$\text{Kalium} \quad \frac{25{,}76}{39{,}1} = 0{,}658 = 5 \,.\, 0{,}132$$

$$\text{Kobalt} \quad \frac{15{,}63}{29{,}5} = 0{,}529 = 4 \,.\, 0{,}132$$

$$\text{Wasser} \quad \frac{6{,}16}{9} = 0{,}684 = 5 \,.\, 0{,}136$$

Daraus berechnet sich die Formel des Doppelsalzes zu

$$2\,(Co_2\,K,\,C_8\,N_6) + K_3\,C_8\,N_6 + 5\,aq.$$

		Berechnet	Gefunden
3 (C_8N_6)	396	52,49	—
4 Co	118	15,64	15,63
5 K	195,5	25,91	25,76
5 HO	45	5,96	6,16
	754,5	100,00	

Tetranwasserstoff.

Die leichte Zersetzbarkeit der meisten Verbindungen machten es von vornherein nicht wahrscheinlich, die Wasserstoffverbindung darzustellen. In der That gelang es auch nicht, dieselbe mit Sicherheit zu gewinnen. Einige Male wurde zwar durch Zersetzung des Silbersalzes mit einer unzureichenden Menge Schwefelwasserstoff nach schnellem Filtriren eine saure, geruchlose Lösung erhalten, welche mit kohlensaurem Kali gesättigt wieder Krystalle von Tetrankalium gab. Oft dagegen entwickelt sich sofort beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein stechend saurer, an Essigsäure erinnernder Geruch; nach kurzer Zeit entweichen dann Gasblasen und die saure Reaction verschwindet vollkommen. Dieselbe Erscheinung bietet das Kaliumsalz bei Zusatz von Säuren. Durch Chlorwasserstoff wurde aus dem Silbersalze ausserdem auch noch einige Male eine stark saure Lösung erhalten, welche sich unzersetzt abdampfen liess und einen stark sauren, nach einigen Tagen krystallinisch werdenden Syrup hinterliess. Die-

ser war in Wasser und Alkohol löslich, gab jedoch mit kohlensaurem Kali Ammoniak aus, ohne Tetrankalium zu bilden. Diese Substanz ist im Uebrigen ganz beständig und erträgt sogar eine ziemlich hohe Temperatur. Im Wasserstoffstrom sublimirten daraus kleine weisse Nadeln, während sich Ammoniak und dicke weisse Nebel verflüchtigten.

II. In der mit starkem Alkohol erschöpften Schmelze befindet sich noch ein gelber Körper, der oben pag. 9 mit (b) bezeichnet wurde. Dieser wird am besten nach Entfernung des Tetrankaliums vermittelst starken Alkohols durch kalten Weingeist von 60 Proc., der das Paracyan ungelöst lässt, ausgezogen. Die alkoholische sowie die wässrige Lösung ist intensiv gelb mit starkem blauen Reflex. Selbst ganz verdünnte Lösungen fluoresciren noch stark, so dass sich dadurch noch minimale Menge der Substanz verrathen. Um es von dem in grosser Menge mitgelösten Cyankalium zu trennen, wurden die mannigfachsten Versuche gemacht, die alle mehr oder minder ungenügend waren. Den besten Erfolg giebt noch folgendes Verfahren. Man versetzt die weingeistige Lösung mit etwa dem ein- bis anderthalbfachen Volum absoluten Alkohol, wodurch sich die Substanz in gelben Flocken ausscheidet, während Cyankalium gelöst bleibt. Die Flüssigkeit enthält indess noch beträchtliche Mengen davon, die sich nicht wohl gewinnen lassen. Den Niederschlag filtrirt man ab und bringt ihn dann auf einen mit Baumwolle verstopften Trichter, der unten mit einer Luftpumpe in Verbindung

steht. Man kann dann durch vorsichtiges Auspumpen und Auswaschen mit starkem Weingeist alles Cyankalium entfernen. Der Niederschlag sinkt dabei sehr stark, etwa auf ein Zwanzigstel seines Volumens zusammen. Nach dem Trocknen stellt er ein gelbes Pulver dar, welches in Wasser und verdünntem Alkohol mit intensiv gelber Farbe löslich ist. Es enthält Kalium; entzieht man ihm dies durch Säuren, so wird ein Theil ausgeschieden, während der Rest in der Säure gelöst bleibt; die Fluorescenz verschwindet dabei vollkommen. Mit Silbersalzen giebt er aus saurer sowohl wie aus ammoniakalischer Lösung Niederschläge. Der erstere ist sehr unbeständig und färbt sich bald grau. Der zweite hat eine orangerothe Farbe und lässt sich unzersetzt trocknen. Es war indess nicht möglich, ihn von constanter Zusammensetzuug zn erhalten, der Silbergehalt schwankte bei 6 Versuchen von 50 bis 54 Proc. Ueberhaupt gelang es nie, trotz der zahlreichsten Versuche, irgend eine wohlcharakterisirte Verbindung aus dem Stoff zu erhalten. Die Verbindungen mit Kali und Natron krystallisiren nie, sondern trocknen zu gelben Warzen ein, die sich im Wasser wieder unverändert lösen. Selbst Kohlensäure fällt einen Theil der gelben Substanz aus den Verbindungen, obwohl sie sonst sehr beständig sind und Einwirkung der Wärme und starker chemischer Agentien lange widerstehen. Die Ammonverbindung gelatinirt nach einiger Zeit, wenn das Ammon verdunstet. Die Verbindungen mit Metallen, welche fast sämmtlich unlöslich sind, konnten nur in Form sehr voluminöser Niederschläge erhalten

werden. Trotz aller angewandten Mühe gelang es nicht, irgend ein Resultat zu erhalten, welches über die Natur des Körpers Licht verbreitet hätte. Aus diesem Grunde unterlasse ich es, auf die sehr zahlreichen Versuche näher einzugehen. Nur das mag noch bemerkt werden, dass der Stoff sich auch bildet durch Behandlung des braunen Pulvers, welches eine wässrige Cyanlösung freiwillig lallen lässt, mit Chamäleon, sowie neben einem braunen Pulver bei der Einwirkung von Cyan auf wässriges überschüssiges Ammoniak. In beiden Fällen ist jedoch die Menge sehr gering. Die wässrige Lösung der Kaliverbindung färbt übrigens Baumwolle bleibend gelb, ein Verhalten, welches lebhaft an manche Farbstoffe erinnert.

III. Was von der chemischen Natur des gelben Körpers gesagt wurde, gilt in noch höherem Maasse von dem braunen, der, wenn nicht unverändertes Paracyan, doch jedenfalls eine nah verwandte Verbindung ist. Die Lösung desselben wird durch alle Salze der Erdalkalien, Erden und Metalle, durch alle Säuren, durch geringe Mengen Alkohol u. s. f. in voluminösen dunkelbraunen Flocken gefällt. Ueber das Wesen dieser beiden Verbindungen müssen erst spätere Untersuchungen mehr Licht verbreiten, einstweilen lässt sich nur ihre Existenz und ihre nahe Verwandtschaft mit Sicherheit constatiren.